

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
3 juin 2004 (03.06.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/045818 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
B28B 13/02, 1/26

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/003379

(22) Date de dépôt international :
14 novembre 2003 (14.11.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/14305 15 novembre 2002 (15.11.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 3, Michel Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
CHARTIER, Thierry [FR/FR]; 7, rue de la Colline, F-87220 Feytiat (FR). COMTE-GAUTRON, Marie-Pierre [FR/FR]; 1, rue des boulevards, F-60300 Senlis (FR). GASGNIER, Gilles [FR/FR]; Le Grand Bois, Thias, F-87170 Isle (FR).

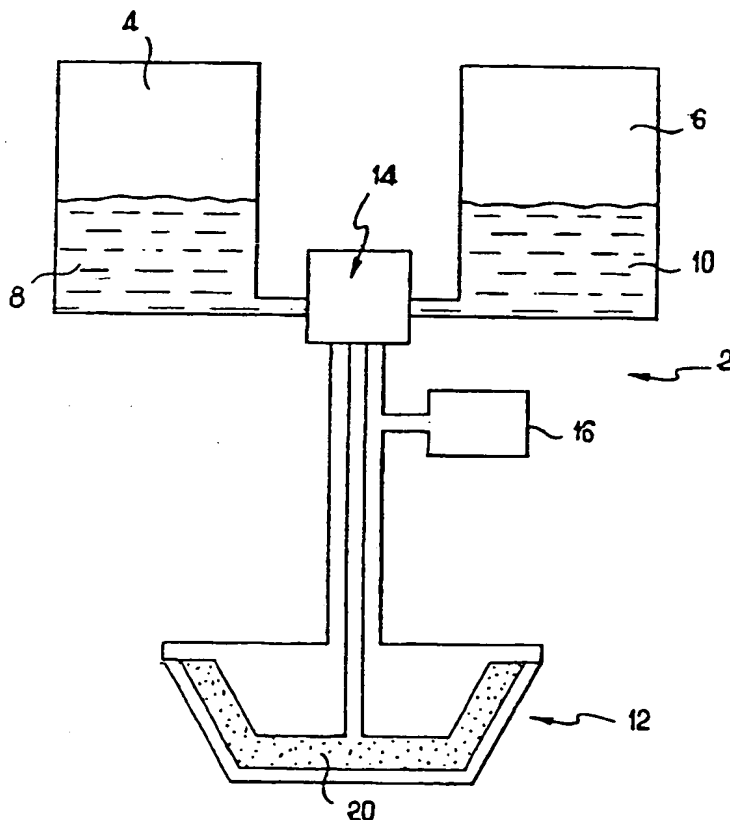
(74) Mandataires : MARTIN, Jean-Jacques etc.; 20, rue de chazelles, F-75847 Paris Cedex 17 (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING A CERAMIC ARTICLE BY MEANS OF PRESSURE CASTING

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN ARTICLE EN CERAMIQUE PAR COULAGE SOUS PRESSION



(57) Abstract: The invention relates to a method of producing a ceramic article. According to the invention, a slip is pressure cast in a mould (12) in order to form a deposit (20) and a solution (10) containing a deflocculating agent is filtered onto said deposit (20).

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fabrication d'un article en céramique comprenant les étapes consistant à couler une barbotine sous pression dans un moule (12) pour former un dépôt (20), et filtrer sur le dépôt (20) une solution (10) contenant un défloculant.



RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Procédé de fabrication d'un article en céramique par coulage sous pression

L'invention concerne la fabrication d'articles en céramique.

Le coulage sous pression (CSP) d'une barbotine (suspension aqueuse
5 des différentes matières minérales constituant la « formule » de la
céramique) est une technique répandue dans les secteurs des céramiques
traditionnelles que sont les arts de la table et la fabrication de produits
sanitaires. La technique dérive du traditionnel coulage en moule plâtre qui
est la méthode ancestrale utilisée pour produire des pièces de forme
10 complexe. Ce mode de fabrication comporte néanmoins un certain nombre
d'inconvénients que le coulage sous pression résout en partie :

- prise lente (formation des pièces),
- démoulage différé (nécessité d'attendre le raffermissement des pièces
en moule avant démoulage),
- 15 - séchage nécessaire des moules après quelques utilisations,
- courte durée de vie des moules (moins de 150 cycles),
- encombrement important (stock de moules).

Le coulage sous pression consiste à mettre en forme des articles à
partir d'une barbotine identique à celle utilisée dans le cas du coulage en
20 moule en plâtre. Cette fois, le moule est en résine poreuse et la barbotine
est injectée sous une pression pouvant aller de 8 à $40 \cdot 10^5$ Pa environ. Ce
dépôt est réalisé par filtration sous pression au travers du moule de la
majeure partie de l'eau ayant été utilisée pour mettre initialement en
suspension les différents composants de la céramique. Ainsi la formation de
25 la pièce est accélérée et dès que celle-ci est formée le moule peut être
ouvert pour procéder au démoulage. Dès cette opération terminée, le moule
peut être refermé pour un nouveau cycle de coulage. Le moule ne nécessite
pas de séchage, sa durée de vie moyenne est de 20.000 cycles et il n'est

pas nécessaire d'avoir plus d'un ou deux moules par type de pièce, ce qui réduit considérablement l'encombrement de l'atelier.

Les cycles de coulage sous pression dépendent en grande partie des caractéristiques rhéologiques de la barbotine. Ces caractéristiques peuvent être réglées par le biais d'additifs appelés défloculants dont l'action peut être purement électrostatique, purement stérique ou électro-stérique. Les caractéristiques de la barbotine doivent permettre un cycle de coulage aussi rapide que possible tout en préservant un bon comportement mécanique de la pièce à l'issue du coulage. Cela signifie que la pièce fraîchement formée doit être suffisamment résistante pour subir les diverses manutentions nécessitées par le démoulage et la finition. Ces contraintes conduisent la plupart du temps à régler les barbotines de façon identique pour le CSP et pour le coulage classique, alors que le CSP permettrait des rendements encore meilleurs si les barbotines étaient sous-défloculées. Malheureusement, l'emploi de telles barbotines, s'il permet une vitesse de formation des pièces plus rapide, conduit à un mauvais raffermissement de la céramique dans le moule et à une déformation irrémédiable des pièces lors du démoulage.

Il faut préciser à ce stade que la structure et la vitesse de formation du dépôt lors du coulage sous pression sont les résultats de deux types de mécanismes suivant le degré de défloculation de la barbotine en suspension.

Dans les suspensions défloculées, les forces de répulsion entre les particules minérales sont élevées et les particules peuvent se déplacer indépendamment les unes des autres. Elles vont donc pouvoir se déposer individuellement et se réarranger en un dépôt plus dense (forte densité relative, faible porosité), incompressible et homogène. Mais, du fait du degré élevé de compacité du dépôt, les vitesses de coulage sont faibles.

Dans les suspensions floculées, les forces d'attractions sont fortes et les particules vont se déplacer et se déposer par agglomérats. Le dépôt ainsi formé sera moins dense (forte porosité), compressible (réarrangement des particules sous l'action de la pression) et hétérogène. Par contre, les vitesses de coulage seront dans ce cas plus élevées du fait d'une porosité plus forte.

D'autre part, toutes les barbotines n'ont pas le même comportement au coulage. La nature minéralogique des constituants joue un rôle très important vis à vis des caractéristiques rhéologiques. Pour simplifier, les barbotines réalisées à partir de kaolins (telles les porcelaines ou les vitreux) « coulent bien » au sens du coulage classique, ce qui signifie que leur défloculation est facile et que les vitesses de prise obtenues sont élevées. En revanche, les barbotines à base d'argiles (telles les faïences ou les grès) ne coulent pas bien, ce qui signifie qu'elles sont difficiles à défloculer et que les vitesses de prise obtenues sont mauvaises. C'est la raison pour laquelle la grande majorité des produits réalisés dans le secteur des céramiques traditionnelles en coulage sous pression sont des porcelaines et des vitreux. Les producteurs de faïence et de grès ne peuvent généralement pas accéder à cette technologie du fait des piètres caractéristiques rhéologiques intrinsèques de leurs suspensions.

L'objectif de l'utilisateur est d'accélérer la vitesse de formation du dépôt afin d'augmenter la rentabilité de la machine. Or, cette accélération est limitée par la capacité du dépôt formé à éliminer l'eau résiduelle et ainsi permettre la préhension de l'article lors de l'ouverture du moule. Cela signifie que si l'on « règle » la barbotine de telle sorte que la vitesse de formation du dépôt soit la plus rapide possible, l'article ne pourra pas être démoulé sans subir de déformation car il se comporte comme un solide thixotrope.

Un but de l'invention est d'accélérer la fabrication par coulage sous pression sans menacer la résistance mécanique de la pièce à compter du démoulage. Un autre but de l'invention pourra être de permettre la fabrication d'articles en céramiques traditionnelles par coulage sous
5 pression.

A cet effet, on prévoit selon l'invention un procédé de fabrication d'un article en céramique, comprenant les étapes consistant à :

- couler une barbotine sous pression dans un moule pour former un dépôt ; et
- 10 - filtrer sur le dépôt une solution contenant un défloculant.

Ainsi, l'étape de filtrage permet de compacter le dépôt relativement peu dense formé à l'étape précédente. Ce post-traitement consiste à faire passer à travers le dépôt une solution contenant le défloculant. On peut supposer qu'au cours de ce processus de post-filtration, les molécules du
15 défloculant vont pouvoir s'adsorber à la surface des particules et augmenter ainsi les forces de répulsion. Les particules vont alors pouvoir se « déplacer » et se réarranger en un dépôt plus dense avec l'aide de la pression (tenue mécanique plus élevée de la pièce crue). La pièce a alors des caractéristiques mécaniques convenables pour assurer son démoulage
20 et sa finition.

Le procédé selon l'invention pourra en outre présenter au moins l'une quelconque des caractéristiques suivantes :

- la barbotine est floclée,
- la barbotine comprend du kaolin,
- 25 - la barbotine comprend de l'argile,
- la barbotine comprend du quartz,
- le défloculant représente au maximum 3% en masse de l'article,
- le défloculant représente au maximum 5% en masse de la solution,
- le défloculant représente entre 0,20% et 3% en masse de la solution .

L'invention porte également sur un article en céramique fabriqué au moyen du procédé de l'invention.

Cet article pourra être en porcelaine, en vitréous, en faïence ou en grès.

5 L'invention porte également sur un produit intermédiaire en vue de la fabrication d'un article en céramique, ce produit étant obtenu en sortie de moule à l'issue des étapes du procédé de l'invention.

On prévoit également selon l'invention un dispositif de fabrication d'un article en céramique, comprenant un moule, un premier réservoir apte
10 à contenir une barbotine, un deuxième réservoir apte à contenir une solution et des moyens pour injecter sous pression dans le moule alternativement la barbotine du premier réservoir et la solution du deuxième réservoir.

De préférence, il comprend des moyens pour purger les moyens
15 d'injection en préalable à chaque injection de la barbotine dans le moule.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description suivante présentant notamment un mode préféré de réalisation à titre d'exemple non limitatif. Aux dessins annexés :

- la figure 1 est une vue schématique d'un mode de réalisation du
20 dispositif de l'invention,
- les figures 2 et 3 sont deux vues schématiques de la structure de l'article à l'échelle microscopique à l'issue respectivement de la première étape et de la deuxième étape du procédé de l'invention,
- la figure 4 présente des courbes illustrant pour différentes compositions
25 de la solution de filtrage l'évolution de la masse du filtrat en fonction du temps,
- la figure 5 est une courbe illustrant la résistance spécifique du produit intermédiaire en fonction de sa concentration en défloculant,

- la figure 6 est une vue en coupe de l'article obtenu au moyen de l'invention, et
- la figure 7 est une vue en coupe plus précise du moule de la figure 1.

Le dispositif 2 de fabrication du présent mode de réalisation de l'invention est illustré schématiquement à la figure 1.

Il comprend deux réservoirs 4 et 6. Le réservoir 4 est apte à recevoir une barbotine 8 tandis que le réservoir 6 est apte à recevoir une solution de filtration 10 contenant un défloculant.

Le dispositif comprend un moule 12 de coulage sous pression d'un type classique qui pourra avoir un plan de joint horizontal ou vertical. Il comprend également des moyens 14 aptes à injecter sous pression dans le moule 12 à tour de rôle la barbotine 8 et la solution 10. Ces moyens pourront être formés par deux injecteurs indépendants affectés respectivement à l'injection de la barbotine 8 et de la solution 10, suivant deux circuits séparés en amont.

Le dispositif comprend des moyens 16 de purge ou de nettoyage du circuit aval reliant les moyens d'injection de la solution au moule 12.

On a illustré plus précisément à la figure 7 le moule 12 de la figure 1. Le moule 12 comprend deux parties d'extrémité haute 13 et basse 15. Chacune des parties haute et basse présente une chambre interne dans laquelle débouche un conduit d'amenée provenant de l'extérieur du moule et formant les moyens d'injection 14. La partie haute 13 présente une cavité 33 et la partie basse présente une avancée 25 apte à pénétrer dans la cavité 33 lorsque les deux parties de moule sont assemblées suivant un assemblage mâle-femelle. Dans cette position illustrée à la figure 7, l'avancée 25 occupe seulement une partie de la cavité 33 de sorte que le reste de la cavité 33 forme l'enceinte de moulage pour la formation de la pièce 30 à mouler.

Les portions des parties haute et basse contiguës à l'enceinte sont réalisées en matériaux poreux. Plusieurs conduits 29 sont ménagés dans chacune des parties haute et basse. Les conduits 29 sont rectilignes, parallèles entre eux et séparés les uns des autres par des intervalles
5 identiques. Ils s'étendent suivant la direction 37 suivant laquelle les deux parties haute et basse sont mobiles l'une par rapport à l'autre pour permettre d'extraire du moule la pièce formée. Dans les deux parties haute et basse, les conduits 29 s'étendent au droit de la cavité 33, sans toutefois atteindre celle-ci de sorte qu'ils sont borgnes. Les conduits de la partie
10 basse 15 pénètrent dans l'avancée 25. Dans chacune des parties haute et basse, les conduits 29 relient le conduit d'amenée principal au cœur du matériau poreux. Le moule 12 comprend en outre un conduit latéral 39 s'étendant dans l'une des deux parties haute et basse, par exemple la partie haute 13, depuis l'extérieur de celle-ci en débouchant directement dans la
15 chambre 33.

Dans le présent mode de mise en œuvre de l'invention, on injecte la barbotine 8 sous pression dans le moule 12 pour former un dépôt 20, puis on injecte dans le moule la solution 10.

Dans la première étape, le coulage est effectué sous une pression de
20 $20 \cdot 10^5$ Pa. La barbotine 8 comprend une poudre en suspension dans une solution aqueuse. La poudre est constituée ici de 50% de kaolin et de 50% de quartz. Elle présente un diamètre de grains médian tel que $d_g^{50} = 2 \mu\text{m}$ et une aire spécifique BET telle que $a_{\text{BET}} = 6,9 \text{ m}^2/\text{g}$. La phase solide représente en masse 70% de la barbotine. La barbotine a une densité de
25 1,77. La solution aqueuse comprend en très petite quantité le défloculant commercialisé par la firme Zschimmer et Schwartz sous l'appellation PC 67, de sorte que la suspension est considérée comme sous-défloculée. En l'espèce, le flocculant représente en masse 0,06% de la barbotine.

On injecte la barbotine en l'espèce par le conduit latéral 39, l'eau s'évacuant à travers le matériau poreux puis les conduits 29.

L'injection de cette barbotine permet d'obtenir un dépôt 20 relativement peu dense après évacuation d'une partie de l'eau à travers la paroi du moule.

Dans la deuxième étape, l'injection a également lieu sous pression de $20 \cdot 10^5$ Pa. La solution 10 est une solution aqueuse de défloculant PC 67 représentant en masse entre 0,10 et 4,70% de la solution (par exemple jusqu'à 1% en masse de l'article final 30). On injecte la solution 10 ici à partir du canal latéral 39. Au cours de cette deuxième étape, la solution traverse le dépôt 20 et l'eau s'échappe à travers la paroi du moule puis les conduits verticaux 29.

A l'issue d'une période adaptée, on ouvre le moule et on injecte de l'eau et de l'air comprimé pour décoller la pièce réalisée par rapport aux deux parties de moule. Cette injection a lieu via les conduits 29. Le produit intermédiaire 20 en est ôté en vue de sa finition d'une façon connue en soi (cuisson, etc) pour obtenir l'article 30 de la figure 6.

Différentes concentrations massiques (masse de défloculant/masse totale de la solution 10) ont été testées, comprises entre 0 et 4,70% (soit 0 à 1% par rapport à la masse de solide). Pour chaque essai, la cinétique de filtration a été caractérisée (mesure de la masse de filtrat recueilli au cours du temps, calcul de la résistance spécifique c'est-à-dire de la résistance au passage de l'eau) ainsi que la structure du dépôt obtenu (porosité, diamètre des pores, résistance mécanique).

La figure 4 présente la cinétique de filtration des solutions 10 de défloculant dont la concentration varie de 0 à 4,70% à travers le dépôt 20. Deux comportements peuvent être observés.

En absence de défloculant, le filtrat passe à travers le dépôt très rapidement. Il n'y a pas de temps mort avant le début de l'écoulement du filtrat.

En présence de défloculant, l'écoulement du filtrat à travers tout le
5 dépôt n'est effectif qu'au bout de 114, 169, 222 et 128 s pour des concentrations en défloculant en masse de 0,10, 0,45, 0,65 et 4,70% respectivement. Ce temps mort augmente donc avec la concentration en défloculant sauf pour la concentration la plus élevée.

On a également étudié la variation de la vitesse d'écoulement du
10 filtrat au cours de la filtration des solutions de défloculant dont la concentration varie de 0 à 4,70% à travers le dépôt. Pour des temps supérieurs au temps mort, le débit d'écoulement du filtrat est indépendant du temps mais varie légèrement avec la concentration en défloculant.

La figure 5 présente la résistance spécifique des dépôts après et
15 avant traitement. Il apparaît clairement que la résistance des dépôts après traitement (courbe en trait continu) est 2 fois supérieure à celle obtenue par simple coulage (courbe en trait pointillé). Ce résultat met en évidence que la structure poreuse du dépôt a été modifiée (réarrangement des particules en une structure plus dense).

20 Des tests de résistance mécanique en flexion ont été également réalisés sur les dépôts après traitement et séchage. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous. C_D indique la concentration en défloculant en pourcentage en masse dans la solution et σ est la contrainte à la rupture de flexion 3 points, en MPa.

25

| Echantillon | 1 | 2 | 3 |
|----------------|-----|------|------|
| C_D (%m) | 0 | 0,65 | 4,70 |
| σ (Mpa) | 0,6 | 0,7 | 1,3 |

Il apparaît que le dépôt obtenu après filtration d'une solution contenant 4,70% de défloculant a une résistance mécanique 2 fois supérieure à celle obtenue pour les autres dépôts. Cette variation importante de résistance mécanique montre que la structure du dépôt a été
5 modifiée.

Les essais de post-filtration mettent en évidence les points suivants :

L'écoulement de la solution 10 contenant le défloculant n'est effectif qu'au bout de 100 à 200 s contrairement à l'eau pour laquelle l'écoulement se fait sans temps mort. Ce résultat montre qu'en présence de défloculant,
10 le passage de la solution entraîne des modifications de la structure poreuse avant qu'elle puisse s'écouler à travers toute l'épaisseur du dépôt. Avec l'eau seule, l'écoulement à travers l'épaisseur du dépôt ne provoque pas de modification de la structure puisque son écoulement se fait sans temps mort.

15 Après traitement, la résistance spécifique du dépôt est augmentée ainsi que sa résistance mécanique. Cette augmentation montre que l'écoulement d'une solution de défloculant à travers un dépôt peu dense permet le réarrangement des particules en une structure plus compacte (plus résistante mécaniquement et plus homogène).

20 Cette méthode de post-filtration permet donc d'obtenir un dépôt plus dense grâce au réarrangement des particules au cours de ce processus.

Le mécanisme de compaction du dépôt est peut-être le suivant. La figure 2 illustre le dépôt 20 après coulage de la suspension floculée 8. Les grosses particules de quartz 22 dont le point de charge nul se trouve vers un pH de 2 sont chargées négativement dans la suspension où le pH est
25 vers 7-8. Ces particules vont donc se repousser par répulsion électrostatique. Par contre, les petites particules de kaolin 24 ont un point de charge nul vers 8-9. Ces particules non chargées dans la suspension vont donc s'agglomérer entre elles et autour des particules de quartz 22 du

fait des forces d'attraction de Van der Waals et électrostatiques respectivement. Le dépôt obtenu à partir du coulage de cette suspension va donc être formé de blocs de particules de quartz entourées de kaolin avec une large porosité permettant un écoulement rapide de la phase liquide.

5 La figure 3 illustre le dépôt après injection de la solution 10. Le défloculant contenu dans la solution va pouvoir s'absorber sur les particules de kaolin 24 et les charger négativement. Le défloculant est chargé négativement (groupement COO^- dans le cas d'un polyacrylate). Ces particules vont alors pouvoir se repousser par les forces de répulsion
10 (électro-stériques) et donc se réarranger individuellement en un dépôt plus dense (porosité plus faible et résistance mécanique plus élevée).

Sur ces deux figures, les flèches 26 représentent l'écoulement du filtrat.

Le coulage sous pression d'une barbotine, de préférence, floculée,
15 suivi d'un post-traitement visant à réorganiser le dépôt de particules afin de le rendre apte à subir le reste du procédé de fabrication ouvre certaines perspectives en matière de CSP.

En effet, il améliore le rendement de fabrication des produits réalisés avec des barbotines "qui coulent bien" (porcelaines, vitreux). On peut ainsi
20 diminuer de façon sensible la durée du cycle de coulage en injectant une barbotine floculée puis en procédant à la défloculation in situ par post-traitement.

Une seconde application de l'invention consiste à appliquer le principe aux barbotines "qui ne coulent pas bien" telles que les faïences et
25 les grès ou toute autre barbotine contenant une forte proportion d'argile. Le procédé décrit ici permet en effet la mise en œuvre de telles barbotines en CSP alors que ce n'était pas le cas précédemment dans la conception du procédé et des machines.

L'application de l'invention aux machines antérieures de coulage sous pression est relativement simple :

Le système 14 de pompage et de distribution sous pression devra de préférence être capable de véhiculer des suspensions de viscosité
5 supérieure aux viscosités couramment utilisées dans l'art antérieur,

La purge du système véhiculant la solution de défloculant devra être complète avant la nouvelle injection de barbotine afin de ne pas produire une défloculation involontaire de cette dernière. Ainsi, après injection de la solution 10 en post-traitement, on active les moyens de
10 purge 16 pour nettoyer la portion de circuit devant être empruntée par la solution 8 durant le cycle suivant.

Bien entendu, on pourra apporter à l'invention de nombreuses modifications sans sortir du cadre de celle-ci.

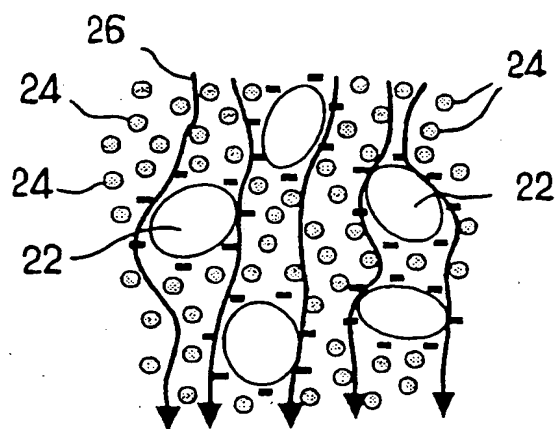
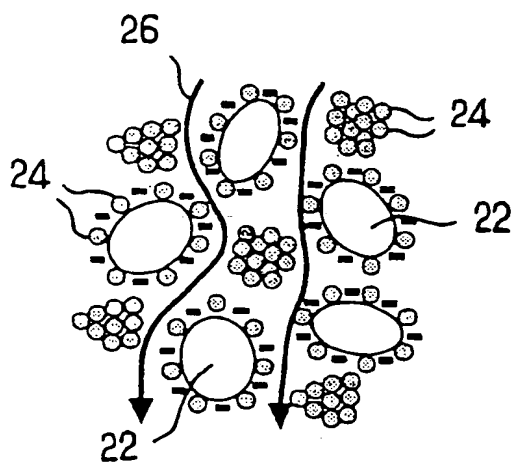
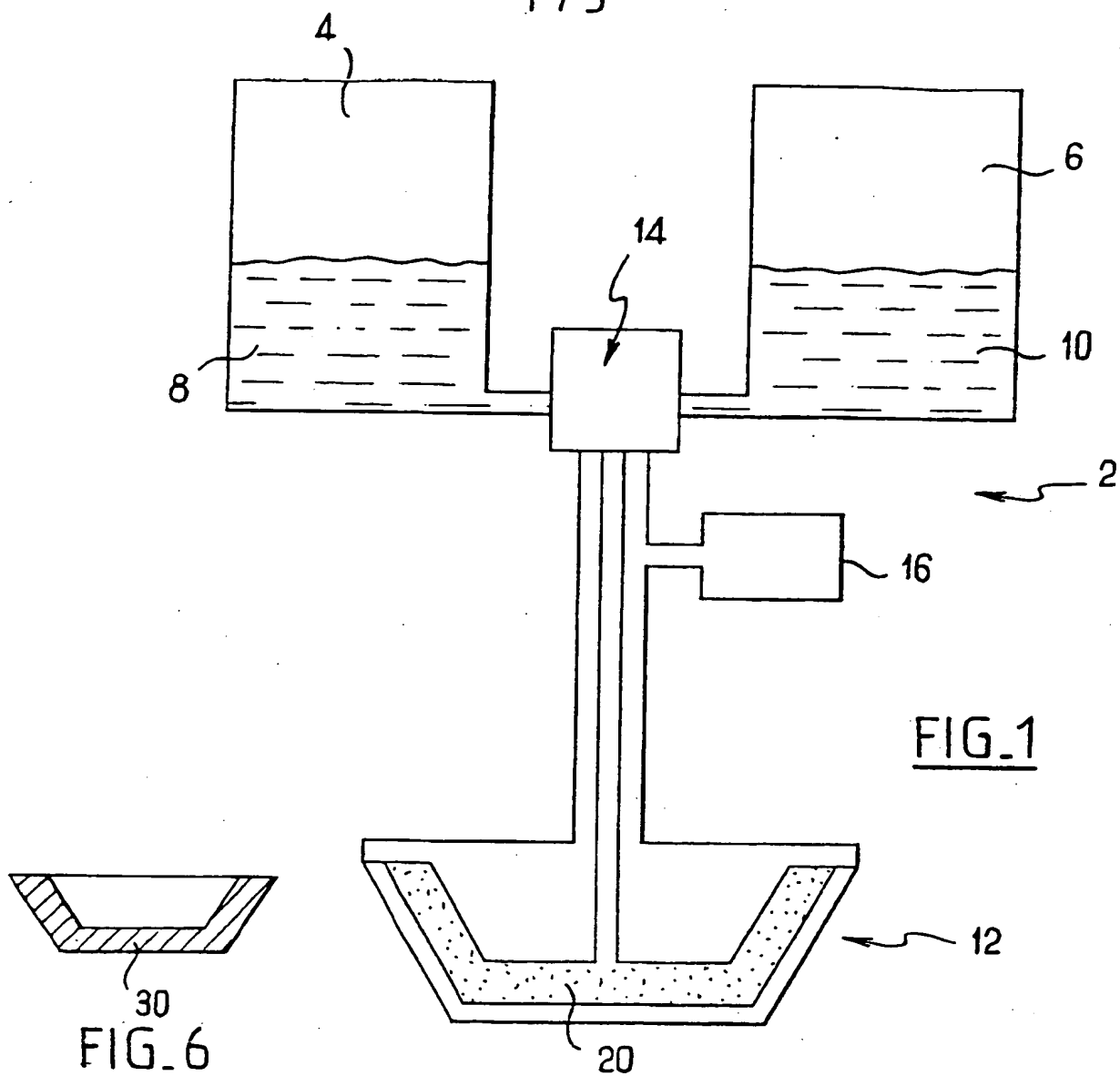
L'invention est applicable à tout type de céramique. Elle sera ainsi
15 applicable aux céramiques traditionnelles argileuses utilisées pour les arts de la table ou les sanitaires. Elle sera également applicable aux céramiques techniques (telles que celles à base de nitrure de silicium ou de carbure de silicium) par exemple pour la fabrication de supports de composants électroniques ou de matériaux réfractaires.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un article (30) en céramique, caractérisé en ce
5 qu'il comprend les étapes consistant à :
 - couler une barbotine (8) sous pression dans un moule (12) pour former un dépôt (20); et
 - filtrer sur le dépôt (20) une solution (10) contenant un défloculant.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la barbotine (10) est floculée.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que la barbotine (10) comprend du kaolin.
- 15 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la barbotine comprend de l'argile.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en
20 ce que la barbotine (10) comprend du quartz.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le défloculant représente au maximum 3% en masse de l'article (30).
- 25 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le défloculant représente au maximum 5% en masse de la solution (10).

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le défloculant représente entre 0,20% et 3% en masse de la solution (10).
- 5 9. Article (30) en céramique, caractérisé en ce qu'il a été fabriqué au moyen du procédé selon l'une des revendications 1 à 8.
- 10 10. Article (30) selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il est formé dans une céramique choisie dans le groupe suivant : la porcelaine, le vitreux, la faïence et le grès.
11. Produit intermédiaire (20) en vue de la fabrication d'un article (30) en céramique, caractérisé en ce que le produit est obtenu en sortie de moule à l'issue des étapes énoncées à la revendication 1.
- 15 12. Dispositif de fabrication d'un article (30) en céramique, comprenant un moule (12) et un premier réservoir (4) apte à contenir une barbotine (8), caractérisé en ce qu'il comprend un deuxième réservoir (6) apte à contenir une solution (10) et des moyens (14) pour injecter sous
- 20 pression dans le moule (12) alternativement la barbotine du premier réservoir et la solution du deuxième réservoir.
- 25 13. Dispositif selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens (16) pour purger les moyens d'injection (14) en préalable à chaque injection de la barbotine dans le moule.

1 / 3



2 / 3

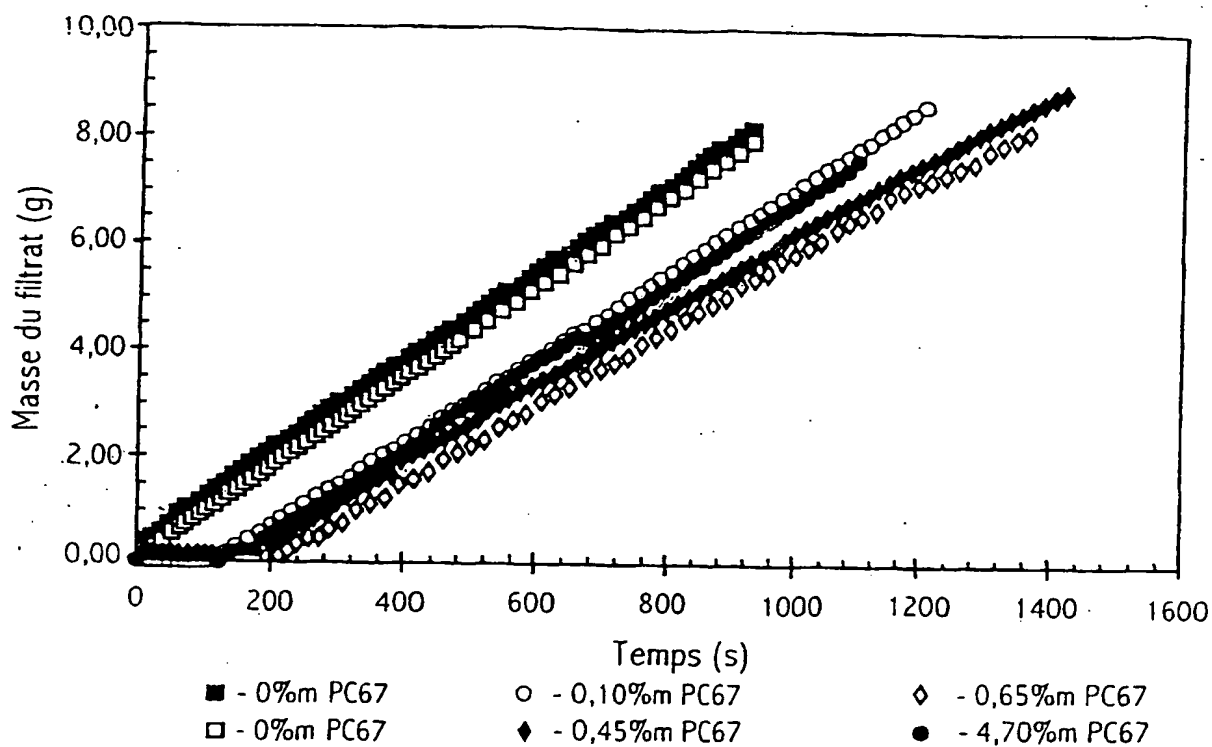


FIG. 4

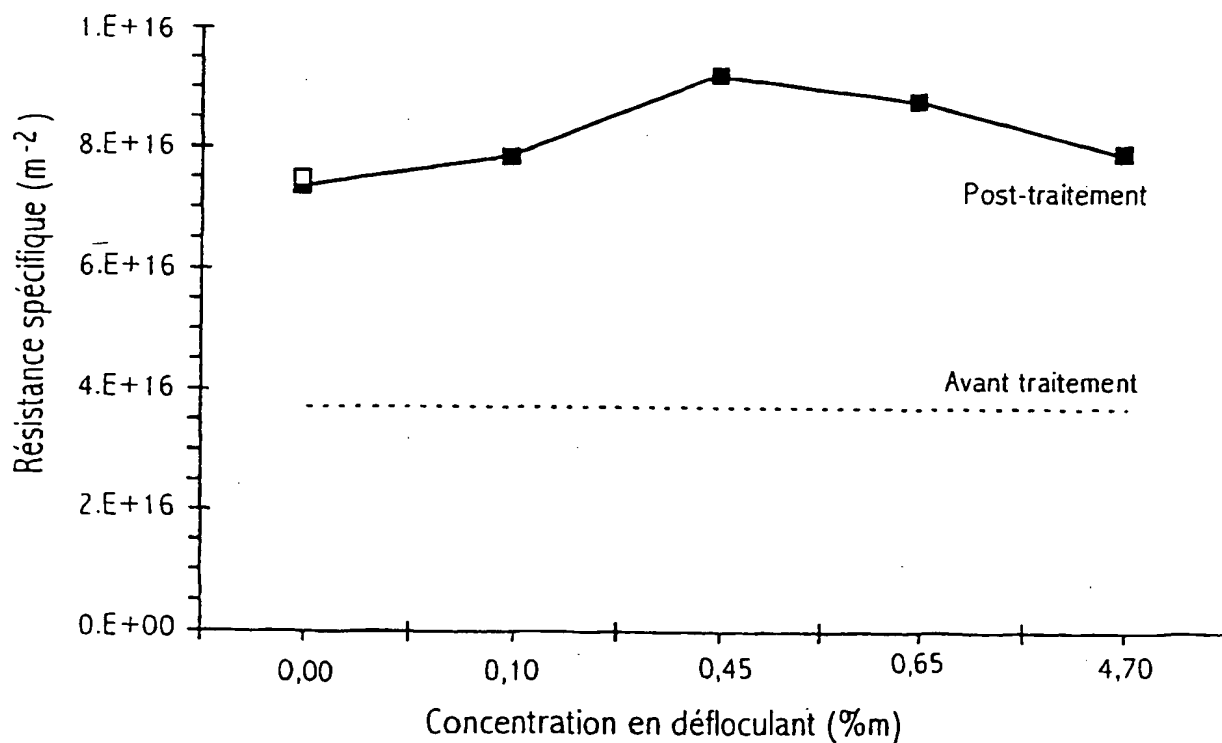


FIG. 5 : Variation de la résistance spécifique avant et après traitement

3 / 3

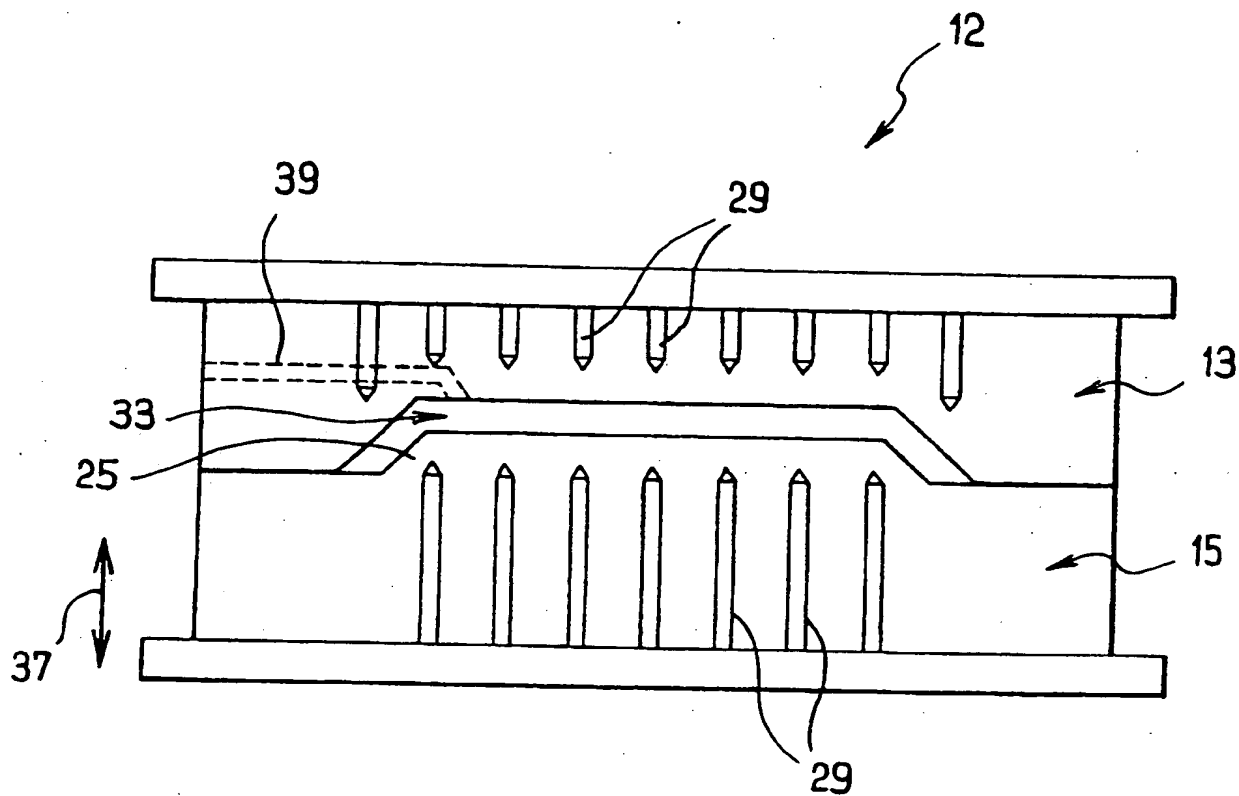


FIG. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 03/03379

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B28B13/02 B28B1/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B28B C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | CA 2 124 863 A (MARPLE BASIL ;BOULANGER JEAN (CA)) 19 November 1995 (1995-11-19) | 12 |
| A | page 6 page 8, line 18 -page 9, line 26 page 10; figure 1A | 1-11 |
| A | US 2 521 128 A (RAMSAY WILLIAM S) 5 September 1950 (1950-09-05) the whole document | 1,2,4,5, 9,11 |
| A | US 1 694 563 A (ROSS DONALD W ET AL) 11 December 1928 (1928-12-11) page 2, line 27 - line 105; figure 1 | 1,4,9,11 |
| A | US 5 948 335 A (GAUCKLER LUDWIG J ET AL) 7 September 1999 (1999-09-07) the whole document | 1,9,11 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 April 2004

Date of mailing of the international search report

08/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fageot, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/FR 03/03379

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| CA 2124863 | A | 19-11-1995 | CA 2124863 A1 | 19-11-1995 |
| US 2521128 | A | 05-09-1950 | NONE | |
| US 1694563 | A | 11-12-1928 | NONE | |
| US 5948335 | A | 07-09-1999 | US 5788891 A | 04-08-1998 |
| | | | US 6558613 B1 | 06-05-2003 |
| | | | US 6136241 A | 24-10-2000 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 03/03379

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B28B13/02 B28B1/26

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 B28B C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| X A | CA 2 124 863 A (MARPLE BASIL ; BOULANGER JEAN (CA)) 19 novembre 1995 (1995-11-19) page 6 page 8, ligne 18 - page 9, ligne 26 page 10; figure 1A | 12 1-11 |
| A | US 2 521 128 A (RAMSAY WILLIAM S) 5 septembre 1950 (1950-09-05) le document en entier | 1,2,4,5, 9,11 |
| A | US 1 694 563 A (ROSS DONALD W ET AL) 11 décembre 1928 (1928-12-11) page 2, ligne 27 - ligne 105; figure 1 | 1,4,9,11 |
| A | US 5 948 335 A (GAUCKLER LUDWIG J ET AL) 7 septembre 1999 (1999-09-07) le document en entier | 1,9,11 |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 avril 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/04/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Fageot, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/FR 03/03379

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|---|------------------------|
| CA 2124863 | A | 19-11-1995 | CA 2124863 A1 | 19-11-1995 |
| US 2521128 | A | 05-09-1950 | AUCUN | |
| US 1694563 | A | 11-12-1928 | AUCUN | |
| US 5948335 | A | 07-09-1999 | US 5788891 A | 04-08-1998 |
| | | | US 6558613 B1 | 06-05-2003 |
| | | | US 6136241 A | 24-10-2000 |